DE L'ACTION

DE PLUSIEURS CORPS SIMPLES

SUR LES CHLORURES DE MERCURE;

OBSERVATIONS

SUR LES RAPPORTS QUI EXISTENT

ENTRE L'ARSENIC ET L'ANTIMOINE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

LE 20 JUIN 1839,

Par Hyacinthe CAPITAINE,
De la Basse-Terre (Ile Guadeloupe),
PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOPITAL DE LOURCINE.

Paris.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE,
Rue Racine, 4, près de l'Odéon.

1839.

ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

ADMINISTRATEURS :

MM. BOUILLON-LAGRANGE.	Directeur.
PELLETIER.	Directeur-adjoint.
ROBIQUET.	Secrétaire.

PROFESSEURS :

BUSSY.	Chimie.
GAULTIER-DE-CLAUBRY.	
LE CANU.	Pharmacie.
CHEVALIER.	
GUIBOURT.	Histoire naturelle.
GUILBERT.	
GUIART.	Botanique.
CLARION.	
CAVENTOU.	Toxicologie.
SOUBEIRAN.	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS PAR LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. ORFILA.
DUMÉRIL.
RICHARD.

A MON PÈRE

ET

A MA MÈRE.

H. CAPITAINE.

A M. SOUBEIRAN,

DIRECTEUR DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HÔPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE PHARMACIE, ETC., ETC.

H. CAPITAINE.

PREMIÈRE PARTIE.

DE L'ACTION

DE PLUSIEURS CORPS SIMPLES

SUR LES CHLORURES DE MERCURE.

Les recherches auxquelles cette thèse m'a donné occasion de me livrer, et les résultats qu'elles m'ont fournis, peuvent se diviser naturellement en deux parties.

Dans la première, j'étudierai l'action de l'étain, de l'arsenic, de l'antimoine et du soufre sur les chlorures de mercure.

Dans la seconde, je mettrai en parallèle quelques-unes des propriétés de l'arsenic et de l'antimoine considérés tant à l'état libre qu'à l'état de combinaison avec l'hydrogène, l'oxygène, le soufre et le chlore. Cela me permettra de donner, sur ces corps, différentes observations que j'ai faites, et qui n'eussent offert aucun intérêt, si je me fusse borné à les présenter séparément

Dans l'action de l'étain sur le sublimé corrosif, indépendamment du bi-chlorure d'étain ou *liqueur fumante de Libavius*, il se produit d'autres composés dont les ouvrages modernes ne font aucune mention, et sur lesquels, au contraire, les anciens livres de chimie donnent des détails très-exacts.

Macquer, Baumé, Fourcroy décrivent, en effet, avec un soin digne d'exemple, tous les phénomènes qui se produisent dans la préparation de la liqueur fumante de

Libavius. Ils signalent une matière d'un blanc sale qui se dépose dans les différentes parties de l'appareil, et fixent leur attention sur une substance grisâtre, compacte, à cassure vitreuse, qui reste dans la cornue, et qu'ils désignent sous le nom de *beurre d'étain*. Mais comme ils ne font rien connaître sur la nature de ces produits, j'ai pensé qu'il serait de quelque utilité d'en étudier les propriétés et la composition.

J'ai reconnu que la matière grise qui reste dans la cornue contient du calomel et du proto-chlorure d'étain, en proportions variables selon les circonstances de l'opération.

Soumise à l'action de la chaleur, elle laisse dégager un produit blanc, formé par la combinaison en proportions définies des deux chlorures stanneux et mercureux. Quant à la matière d'un blanc sale qui se dépose dans l'intérieur de l'appareil, elle contient beaucoup de calomel; elle renferme aussi du proto-chlorure d'étain, car elle devient noire par le contact de l'eau.

Les produits accessoires, mais importants, qui prennent naissance dans la préparation du bi-chlorure d'étain par le procédé des anciens chimistes, devaient naturellement me conduire à étudier avec plus de soin qu'on ne l'avait fait jusqu'à présent l'action du sublimé corrosif sur l'arsenic et l'antimoine, deux corps qui se ressemblent beaucoup entre eux, et qui ressemblent aussi à l'étain par quelques-unes de leurs propriétés chimiques.

Quand on fait agir l'arsenic sur le bi-chlorure de mercure, il ne se produit pas seulement du chloride arsenieux; une substance rouge-brunâtre se condense et adhère fortement à la voûte et au col de la cornue. Elle renferme du calomel et de l'arsenic.

Avec l'antimoine pur, il ne se forme rien de particulier. Mais l'on verra plus loin comment l'étude attentive de l'action de l'antimoine du commerce sur le sublimé corrosif m'a donné l'explication d'un fait extraordinaire,

comme paradoxal, annoncé il y a une douzaine d'années par Sérullas : savoir, que le beurre d'antimoine ne renferme point d'arsenic, lors même qu'il a été préparé avec de l'antimoine arsenical.

En substituant le calomel, au bi-chlorure de mercure, le beurre d'antimoine se produit seul et tout aussi facilement. Mais avec l'étain et l'arsenic, les produits qui n'étaient qu'accessoires, sont en quelque sorte les seuls qui prennent naissance. Avec l'étain, il ne se montre pas une seule goutte de chlorure stannique : la matière grise ou beurre d'étain se produit seule. Avec l'arsenic, il se dégage quelque peu de chloride arsénieux, et il se fait une grande quantité de la matière contenant du calomel et de l'arsenic.

Quand on fait chauffer le soufre avec le sublimé corrosif, il ne se dégage que des traces de chloride hypo-sulfureux : les deux corps se combinent et produisent une substance cristalline remarquable dans ses propriétés, aussi bien que dans sa composition. Elle peut être considérée comme du bi-chlorure de mercure plus du soufre, ou comme du chlorure mercureux uni à du chloride hyposulfureux.

Tels sont les différents produits dont j'ai observé la formation dans l'action de l'étain, de l'arsenic et du soufre, sur les chlorures de mercure. Je vais maintenant étudier avec soin ces produits, ainsi que les phénomènes qui accompagnent leur préparation.

Action de l'étain sur le calomel et le sublimé corrosif.

L'étain agit avec une grande énergie sur le sublimé corrosif. Quand on chauffe au bain d'huile, dans une cornue munie de son récipient, un mélange de 3 parties de bi-chlorure de mercure et 3 parties d'étain rendu pulvérisable par l'addition d'une partie du mercure, à une

certaine époque, vers 220°, il se produit une vive réaction : des vapeurs blanches, épaisses, s'élancent avec force dans l'intérieur de l'appareil et en font craindre la rupture ; mais bientôt elles se déposent dans le col de la cornue et sur les parois du récipient, sous la forme d'une poudre blanc-grisâtre, et laissent apercevoir le bi-chlorure d'étain qui distille pur et incolore.

L'opération terminée, on voit dans la cornue, sur l'amalgame d'étain restant, une couche d'une substance brune qui refuse de se volatiliser à la température où distillait le bi-chlorure d'étain ; c'est la matière qui contient du calomel et du proto-chlorure d'étain anhydre ; c'est le beurre d'étain des anciens chimistes.

Si l'on chauffe cette substance seule dans une cornue, elle fond, tend à se boursoufler, et laisse dégager du chlorure stannique provenant de la réaction d'une certaine proportion de proto-chlorure d'étain sur une quantité proportionnelle de proto-chlorure de mercure. Une matière blanche, en cristaux indéterminables, souvent salie par du mercure très-divisé, se condense dans le col de la cornue, sous forme de plaques plus ou moins épaisses : c'est la combinaison en proportions définies de chlorure stanneux et de chlorure mercureux. Enfin, il reste dans la cornue du mercure revivifié, et du proto-chlorure d'étain anhydre retenant encore un peu de proto-chlorure de mercure.

Je laisse de côté, pour l'instant, la matière blanche qui s'attache au col de la cornue, pour dire quelques mots sur les propriétés et la préparation du chlorure stanneux anhydre.

Chlorure stanneux anhydre.

Il se présente sous la forme d'une substance d'un blanc jaunâtre, dure, compacte, fragile, à cassure vitreuse. Il

n'a la couleur grise qu'on lui attribue ordinairement que lorsqu'il est impur. Exposé à l'action de la chaleur, il entre en fusion vers 250°, bout et se volatilise un peu au-dessous du rouge naissant. Il possède une propriété qui empêchera toujours d'en prendre la densité à l'état de vapeur : il ne se volatilise jamais complétement sans éprouver une décomposition partielle de laquelle résulte du chlorure stannique, et du sous-chlorure d'étain, jaune, terreux, qui reste dans le vase distillatoire. A l'état de fusion, il a une très-grande tendance à pénétrer les creusets, dans la partie inférieure desquels il produit des gerçures qui les mettent très-promptement hors de service.

Il se dissout dans l'eau sans éprouver d'altération ; mais la liqueur ne reste claire que pendant un instant très-court ; elle ne tarde pas à se troubler, à devenir laiteuse et à laisser déposer de l'oxi-chlorure d'étain. A la longue, au contact de l'air, l'oxi-chlorure se dissout, la liqueur s'éclaircit et devient transparente.

L'alcool absolu le dissout très-bien ; il le dissout plus à chaud qu'à froid, et devient sirupeux par le refroidissement. La dissolution prend au bout de quelque temps une odeur non équivoque d'éther hydrochlorique. Abandonnée au contact de l'air, elle conserve, pendant très-longtemps, sans perdre sa transparence, la propriété de précipiter en pourpre le chlorure d'or.

Le proto-chlorure d'étain anhydre se conserve bien à l'air ; il y est infiniment moins altérable que lorsqu'il est hydraté ; il paraît même ne pouvoir absorber l'oxigène que lorsqu'il est complétement passé à ce dernier état. J'en ai abandonné au contact de l'air pendant près de trois semaines ; il s'était délité en partie, mais n'avait pas perdu la propriété de se dissoudre complétement dans l'eau.

Le chlorure stanneux anhydre que l'on a pour résidu dans l'action de la chaleur sur le beurre d'étain, outre le chlorure mercureux qu'il retient encore, renferme à

l'état de proto-chlorure tout le fer qui existait dans l'étain employé. Chauffé dans une petite cornue à col court, il laisse dégager un peu de bi-chlorure d'étain, entre en ébullition et distille en répandant des vapeurs blanches, épaisses et suffocantes. On reçoit le produit dans un petit matras en verre mince, entouré de quelques charbons allumés. Les premières portions de produit qui passent à la distillation sont grises et même noires ; elles renferment du mercure très-divisé, mais ne contiennent pas de fer. A la fin de l'opération, le produit est jaune-clair, presque blanc ; il est exempt de mercure, mais renferme beaucoup de fer. Les premiers produits, soumis une deuxième fois à la distillation, donnent à la fin du proto-chlorure d'étain anhydre très-pur.

Un procédé très-simple et très-économique pour obtenir le proto-chlorure d'étain anhydre consiste à chauffer d'abord le sel d'étain du commerce dans un creuset de Hesse de grande capacité. Il serait impossible de commencer l'opération dans une cornue, comme le prescrivent plusieurs auteurs : la matière se boursoufle, se tuméfie beaucoup, et passerait dans le col sans avoir éprouvé la décomposition qu'on veut lui faire subir.

Il faut, de toute nécessité, commencer l'opération dans un creuset. On chauffe modérément ; le sel d'étain entre en fusion, se boursoufle, laisse dégager d'épaisses vapeurs d'eau et d'acide hydrochlorique ; bientôt le produit cesse de se tuméfier et commence à éprouver la fusion ignée. Lorsqu'il est en fusion tranquille, on le coule dans un creuset plus petit. Il se prend par le refroidissement en une masse brune que l'on réduit en poudre grossière et que l'on distille dans une cornue en verre lutée. Les premiers produits sont parfaitement purs, les derniers peuvent contenir un peu de fer ; on les reçoit à part, afin de les pouvoir distiller de nouveau.

Chloro-stannite mercureux.

La matière blanche qui se sublime quand on chauffe avec ménagement le beurre d'étain, est formée, ai-je dit, par la combinaison des chlorures stanneux et mercureux. Je la désignerai sous le nom de *chloro-stannite mercureux*, et non pas sous celui de *chloro-hydrargyrate stanneux*, parce qu'il est infiniment plus probable que c'est le chlorure stanneux qui y joue le rôle d'acide.

Le chloro-stannite mercureux est d'une parfaite blancheur à l'état de pureté. Il se présente sous la forme de petits cristaux dendritiques, offrant un axe central autour duquel se trouvent groupées des ramifications de même forme. Il est volatil; mais son point de volatilisation se confond avec son point de décomposition, de sorte qu'on ne peut jamais le volatiliser intégralement. Quand on le chauffe, une partie seulement se sublime; l'autre se décompose en mercure métallique, en proto-chlorure d'étain, et en chlorure-stannique qu'on peut recueillir. Cette circonstance rend très-difficile de l'obtenir pur. Pour peu que la chaleur se trouve trop élevée, du mercure se volatilise et vient se fixer en petits globules sur le produit sublimé. Néanmoins on peut l'obtenir parfaitement pur en chauffant le beurre d'étain à une température qui ne dépasse pas 360°.

Le chloro-stannite mercureux traité par l'eau devient gris, puis noir; c'est que le chlorure mercureux est réduit par le chlorure-stanneux. Il porte avec soi, comme l'on voit, le corps qui est employé avec le plus de succès pour doser le mercure. Aussi, son analyse, en ce qui concerne la détermination de ce métal, ne présente aucune difficulté. Il suffit d'en prendre un poids connu, de le faire bouillir pendant quelques instants avec une quantité convenable d'eau aiguisée d'acide hydrochlorique. Il est bon néanmoins d'ajouter à la liqueur un peu de protochlorure d'étain, afin d'être sûr de ramener complétement

à l'état métallique, tout le mercure contenu dans la combinaison.

Quant à la détermination du chlore et de l'étain, elle présente une difficulté que l'on peut du reste très-facilement surmonter. Lorsqu'on traite la matière par le carbonate de soude, il se fait de l'oxide d'étain, de l'oxide de mercure et du chlorure de sodium. En jetant le tout sur un filtre, la liqueur passe d'abord claire ; mais si l'on cherche à laver le filtre avec de l'eau pure, les eaux de lavage entraînent avec elles de l'oxide d'étain. Pour prévenir cet inconvénient, il faut, après la filtration de la liqueur, faire sécher le filtre, sans le laver, sur l'entonnoir même qui le contient ; l'oxide d'étain se contracte par la dessiccation, se suroxide en partie, et perd enfin la propriété de passer à travers le filtre avec les eaux de lavage. On réunit celles-ci à la première liqueur ; le tout acidulé par l'acide nitrique, est précipité par le nitrate d'argent. Il est très-important de faire bouillir la matière pendant quelque temps avec le carbonate de soude pur ; sans cette précaution, elle n'éprouverait qu'une décomposition incomplète, et il y aurait perte de chlore.

Pour déterminer l'étain, on fait sécher le filtre contenant l'oxide de mercure et l'oxide d'étain, puis on l'arrose d'acide nitrique pur, dans un creuset de porcelaine, et l'on chauffe celui-ci jusqu'à ce que toute la matière du filtre soit brûlée. On pèse le creuset, le poids d'acide stannique qu'il contient fait connaître la proportion d'étain.

Un autre procédé assez simple pour doser l'étain, mais dans lequel on détermine l'étain seul, consiste à traiter par un excès d'ammoniaque caustique, dans un creuset de porcelaine, une certaine quantité de matière. On fait dessécher le tout à une douce chaleur, puis l'on fait chauffer le creuset jusqu'au rouge. Il se dégage du sel ammoniac, du mercure métallique, et il reste de l'acide stannique.

3,867 de matière m'ont donné mercure métallique 2,371 ou 61,31 pour 100.

Une autre analyse s'est parfaitement accordée avec ce résultat.

4,264 de substance traités par le carbonate de soude, etc., ont fourni :

Acide stannique 0,96 = 0,754 étain ou 17,68 p. 100.

Chlorure d'argent 3,646 = 0,899 chlore ou 21,09 p. 100.

Dans une autre expérience où l'on a dosé l'étain seul, par l'ammoniaque, pour 4,306 de matière, l'on a obtenu :

Acide stannique 0,935 = 0,735 étain ou 17,07 p. 100.

En prenant pour l'étain, le premier nombre trouvé, lequel doit être plus exact que le second, attendu que les abondantes vapeurs de sel ammoniac qui se dégagent peuvent bien avoir entraîné avec elles un peu d'acide stannique ; pour 100 de matière l'on a :

Mercure.	61,31
Étain.	17,68
Chlore.	21,09
	100,08

Ces résultats analytiques correspondent à la composition suivante :

Mercure.	2 at.	2531,65 ou	60,97
Étain.	1 at.	735,29	17,71
Chlore.	4 at.	885,30	21,32
		4152,24	100,00

Le chlore, comme l'on voit, est en quantité justement convenable pour transformer le mercure en calomel et l'étain en proto-chlorure. La composition ci-dessus doit donc être traduite par la formule $Sn\ Cl^2 + Hg^2\ Cl^2$ qui représente un équivalent chlorure stanneux et un équivalent chlorure mercureux.

Le chloro-stannite mercureux, bien que représenté dans sa composition par les chlorures stanneux et mercu-

reux combinés équivalent à équivalent, ne se décompose pas entièrement dans l'eau en mercure metallique et bichlorure d'étain : il y a toujours une petite quantité de chlorure mercureux qui échappe à la réduction, et fait, que même après une ébullition de quelques instants, la liqueur renferme encore quelque peu de proto-chlorure d'étain. C'est cette circonstance qui oblige, dans l'analyse du sel, d'ajouter, afin qu'il soit en excès, une certaine quantité de chlorure stanneux.

Le meilleur procédé pour obtenir le chloro-stannite mercureux consiste à faire réagir l'amalgame d'étain de préférence sur le calomel. Quand celui-ci est pur, il ne se produit pas une seule goutte de chlorure stannique ; le beurre d'étain se produit seul. La réaction est très-nette, très-tranchée, et se fait vers 250°, avec une grande énergie.

On prend 24 parties de calomel et trois parties d'étain amalgamé à 1 partie de mercure. Ces quantités correspondent à un peu moins de deux équivalents de calomel, pour un équivalent d'étain. On pulvérise les deux corps, et l'on introduit leur mélange dans une cornue en verre d'une capacité quadruple au moins du volume de la matière employée, à cause du boursouflement qui se fait au moment de la réaction. On place la cornue sur la grille d'un fourneau; on la chauffe à l'aide de quelques charbons, et bientôt la réaction se produit. Il se fait un bruissement qui dure très-peu, et dont la cessation indique que l'opération est terminée. La cornue étant refroidie, on la casse ; on la trouve remplie par une matière grise souvent spongieuse, sous laquelle existe le mercure qui s'est séparé pendant la réaction.

La matière grise, brute, est pulvérisée et placée dans un petit matras à fond plat, dont on bouche imparfaitement l'orifice, et que l'on chauffe dans un bain métallique, à une température qui ne doit pas dépasser le point d'ébul-

lition du mercure. Il se dégage du bi-chlorure d'étain, qui se répand dans l'air; du chloro-stannite mercureux qui se sublime, et il reste dans le matras du proto-chlorure d'étain anhydre, sous lequel se trouve du mercure en quantité plus ou moins grande.

Lorsque les vapeurs blanches ne se dégagent plus en proportion notable, on arrête l'opération. Quand le matras est refroidi, on le coupe sans secousse, à un pouce environ de son fond, et l'on trouve sa partie supérieure tapissée par des cristaux dendritiques, blancs, de chloro stannite mercureux, que l'on fait tomber avec la barbe d'une plume, et que l'on conserve dans un flacon fermé, car ils attirent assez promptement l'humidité de l'air et deviennent noirs.

Action de l'arsenic sur le calomel et le sublimé corrosif.

Toutes les fois que l'on fait agir l'arsenic sur le sublimé corrosif, outre le chloride arsénieux que l'on recueille, il se fait une matière brune, jaunâtre, quelquefois violacée, qui se fixe dans la partie supérieure de la cornue, sous la forme d'un enduit mince. Cette matière, dont la production dans cette circonstance n'est indiquée nulle part, a la même composition que la substance qui se sublime quand on chauffe ensemble un mélange d'arsenic et de calomel, et que M. Berzélius considère, sans en avoir toutefois fait l'analyse, comme une combinaison de protochlorure de mercure avec un chlorure d'arsenic moins chloruré que le chloride arsénieux. M. Berzélius fonde son opinion sur ce que la substance, au contact de l'eau, se transforme en acide hydrochlorique et arsénieux qui se dissolvent, et en mercure et arsenic qui se déposent. C'est ainsi que pourrait se comporter en effet une matière composée de 1 éq. de calomel pour 2 éq. et demi, ou 5 atomes d'un chlorure d'arsenic correspondant au réalgar. On au-

rait $Hg^2\,Cl_2 + 5\,(As\,Cl^3)$, qui, en réagissant sur 12 atomes d'eau $H^{12}\,O^6$ donnerait Hg^2, As, $Cl^{12}\,H^{12}$ et $As^4\,O^6$. Mais la substance ne renferme pas assez de chlore pour justifier cette supposition ; elle n'en contient que ce qu'il faut pour transformer le mercure en calomel ; c'est du calomel plus de l'arsenic.

Le meilleur procédé pour préparer cette substance consiste à chauffer ensemble les deux corps qu'elle contient. On porphyrise 3 parties de calomel et une partie d'arsenic. On introduit le mélange dans un petit matras à fond plat ; on place celui-ci sur un bain de sable, et on chauffe jusqu'à ce que la matière soit en grande partie sublimée. On trouve dans le fond du matras la matière qui ne s'est point volatilisée sous la forme d'une masse dure, d'un jaune rougeâtre, et offrant en dessous et à l'intérieur des globules de mercure.

A la voûte du matras est fixée une substance compacte, dure, tantôt jaune, tantôt jaune-rougeâtre, et sur laquelle sont des cristaux dendritiques, petits, opaques, jaune-fauve, avec des teintes grises; ou plus gros, de couleur hyacinthe, tantôt courts et arrondis, tantôt allongés et couverts de concrétions cristallines, dont la forme est le tétraèdre intact, ou le tétraèdre tronqué sur les angles solides.

La matière compacte et de couleur variable n'est pas constante dans sa composition.

La substance en cristaux de couleur hyacinthe paraît être composée de 1 éq. de calomel, pour $\frac{1}{2}$ éq. ou 1 at. d'arsenic. Mais elle contient souvent soit un petit excès d'arsenic, soit un petit excès de calomel.

Quant à la matière en petits cristaux dendritiques jaune-fauve, elle a une composition plus fixe. On la trouve formée de 1 éq. de calomel et de 1 éq. ou 2 atomes d'arsenic. Il m'a été impossible de déterminer les circonstances les plus favorables à sa formation. Quelquefois elle se

produit en présence d'un excès de calomel. J'ai cru néanmoins avoir remarqué qu'elle se produit plus volontiers quand l'arsenic se trouve en excès.

Je n'ai pas trouvé de noms plus convenables pour désigner ces deux dernières substances que ceux de *chlorure mercureux sous-arséniuré* pour la première, et de *chlorure mercureux arséniuré* pour la seconde.

Elles se ressemblent toutes deux par la décomposition que l'eau et la chaleur leur font éprouver. Traitées par l'eau, surtout à la température de l'ébullition, elles se décomposent complétement en mercure, arsenic, acide arsénieux et acide hydrochlorique. Exposées à l'action de la chaleur, une partie se volatilise sans éprouver d'altération; l'autre se détruit en fournissant du mercure, de l'arsenic et du chloride arsénieux.

Le chlorure mercureux arséniuré est très-impressionnable à la lumière. Cet effet est surtout sensible lorsqu'il est pulvérisé. Sa poudre, qui est jaune, exposée à l'action des rayons lumineux, prend en très-peu d'instants une couleur verdâtre, et, passant par des teintes graduellement plus foncées, devient tout à fait noire. Ces changements de couleur ne se produisent que dans les particules extérieures; les autres conservent leur teinte naturelle.

L'air et la vapeur d'eau qu'il contient n'ont aucune influence sur la production du phénomène. La matière, exposée à la lumière dans le vide sec, devient brune tout aussi promptement que dans l'air atmosphérique. Dans les deux cas, les changements de nuances sont plus prompts au soleil qu'à la lumière diffuse.

Le chlorure mercureux sous-arséniuré est bien moins impressionnable; sa poudre, qui est jaune-rougeâtre, ne commence à changer de teinte qu'au bout d'un certain temps.

La proportion relative des éléments contenus dans les chlorures mercureux arséniuré et sous-arséniuré, a été déterminée par les moyens suivants :

Pour avoir le mercure et l'arsenic, on traite un poids connu de la matière par l'eau régale faible. L'arsenic se dissout ; la majeure partie du mercure reste à l'état de calomel sous forme de poudre blanche. On laisse reposer, on décante, puis on traite le résidu par l'eau régale pure, qui le dissout promptement à chaud. On mélange les deux liqueurs ; on les sursature par l'ammoniaque, puis on les précipite par un excès de sulfhydrate de cette base. Il se fait du sulfure de mercure qui se précipite, et du sulfure d'arsenic qui se dissout dans l'excès de sulfhydrate d'ammoniaque employé. On fait digérer le tout sur les cendres chaudes, afin de rendre complète la dissolution du sulfure arsenical, et l'on jette sur un filtre. On lave d'abord le filtre avec de l'eau contenant un peu d'hydro-sulfate d'ammoniaque ; puis on achève de le laver avec de l'eau pure légèrement ammoniacale. Le poids du sulfure de mercure fait connaître la proportion de mercure.

Pour déterminer l'arsenic, on sature par l'acide acétique la liqueur filtrée. Il se précipite du sulfure d'arsenic que l'on reçoit sur un filtre double, taré. Celui-ci lavé, et séché, est pesé. Si l'on savait à quel degré de sulfuration l'arsenic se trouve là, son poids serait déterminé par celui du sulfure arsenical. Mais le précipité qu'on obtient peut être du sulfide arsenique pur, un mélange de sulfide arsenique et de sulfide arsénieux, et peut en outre contenir du soufre à l'état libre. Il faut donc faire l'analyse du sulfure arsenical, déterminer combien il renferme de soufre, et regarder comme arsenic tout ce qu'il faut ajouter au soufre trouvé pour compléter la quantité de sulfure sur laquelle on a opéré. On tire du filtre un poids connu de sulfure, on le traite par l'eau régale en ayant soin d'en continuer l'action pendant quelque temps, à chaud. Une

partie du soufre reste inattaquée ; l'autre se dissout, ainsi que tout l'arsenic. On sépare le soufre; on étend la liqueur d'eau et on la précipite par le chlorure de barium. Le soufre contenu dans le sulfate de baryte, plus le soufre non attaqué, représentent exactement la proportion de ce corps qui existait dans le sulfure mis en expérience; le reste représente l'arsenic. Par le calcul, on détermine ensuite combien on aurait trouvé d'arsenic, si l'on eût opéré sur la totalité du sulfure arsenical. Quand on veut doser le mercure seul, on traite immédiatement la matière par l'eau régale concentrée.

Quant au chlore, il est très-facile à doser. On prend une certaine quantité de matière que l'on fait bouillir dans l'eau avec un excès de carbonate de soude pur. On acidule la liqueur par l'acide acétique; on la précipite par l'hydro-sulfate d'ammoniaque; puis on la fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré en excès, et l'on verse le tout sur un filtre préalablement lavé à l'acide hydrochlorique, et à l'eau pure ensuite. Enfin on traite la liqueur filtrée par le nitrate d'argent.

2,685 de matière en petits cristaux dendritiques jaune-fauve, ont donné :

Sulfure de mercure 1,995 ou 1,7214 mercure, c'est-à-dire 64,11 pour 100.

Sulfure arsenical 1,412 dont, 1,180 traité par l'eau régale a laissé soufre 0,318, et a fourni sulfate de baryte 2,535 contenant 0,334 soufre.

0,318 soufre libre + 0,334 soufre dans le sulfate de baryte = 0,652.

De 1,180 sulfure arsenical retranchant 0,652 soufre, il reste 0,528 pour l'arsenic. Par le calcul, on trouve que l'arsenic contenu dans la totalité du sulfure arsenical est de 0,631 ; c'est 23,50 pour 100.

2gr.,535 de la même matière ont donné chlorure d'argent 1,212 = 0,299 chlore ou 11,76 pour 100.

Dans deux autres expériences, l'on a obtenu les résultats suivants :

Pour 3,200 de matière, sulfure mercurique 2,418=2,086 mercure ou 65,18 pour 100.

Pour 2,830 de matière, chlorure d'argent 1,365=0,3367 chlore = 11,89 pour 100. L'arsenic dosé immédiatement par soustraction se trouve être de 22,93.

Ces différents résultats s'accordent avec la composition suivante :

			Calculé.	Trouvé.	Trouvé.
Mercure.	2 at.	2531,65 ou	64,67	64,11	65,18
Chlore.	2 at.	442,65	11,32	11,76	11,89
Arsenic.	2 at.	940,08	24,01	23,50	22,93
		3914,38	100,00	99,37	100,00

C'est 1 éq. chlorure stanneux plus 1 éq. chlorure mercureux. La proportion d'arsenic est telle, que la matière peut aussi être considérée comme du bi-chlorure de mercure dans lequel 2 atomes de chlore seraient remplacés par 2 atomes d'arsenic.

La matière en cristaux de couleur hyacinthe ne m'a point fourni de résultats aussi satisfaisants dans son analyse. Pour une quantité de chlore qui variait entre 12 et 14 pour 100, j'ai souvent obtenu 68, 70, 71, 73 et même 75 de mercure ; le reste était de l'arsenic.

Ces nombres montrent qu'il existe certainement une deuxième combinaison de calomel et d'arsenic, renfermant moitié moins d'arsenic que la première, mais difficile à obtenir avec une composition fixe. Une matière qui contiendrait 1 éq. de calomel pour 1 demi-éq. ou 1 at. d'arsenic, renfermerait, en effet, pour 100,

Mercure.	73,50
Chlore.	12,85
Arsenic.	13,65

Action de l'antimoine sur le sublimé corrosif.

Quand on chauffe dans une cornue munie de ses accessoires un mélange de 1 partie d'antimoine du commerce et de 3 parties de sublimé corrosif, les premières portions de beurre d'antimoine qui passent à la distillation sont colorées en rouge-brun ; l'allonge se couvre d'un enduit de la même matière qui salit les premiers produits ; bientôt le beurre d'antimoine distille, incolore et parfaitement pur. L'opération terminée, on trouve dans la cornue, sur le mercure revivifié, une substance noirâtre ; si on la chauffe dans un petit ballon, elle laisse dégager du mercure, un peu de beurre d'antimoine, et vers la fin elle fournit des vapeurs jaune-rougeâtre qui se condensent sous la forme d'une substance de la même couleur, qu'il est impossible de méconnaître pour le chlorure mercureux arséniuré. Elle en a l'apparence et tous les caractères chimiques : traitée par l'eau à la température de l'ébullition, elle fournit une liqueur contenant de l'acide hydrochlorique et de l'acide arsénieux, et donne un résidu noir qui, mis sur un charbon incandescent, se volatilise en répandant une forte odeur alliacée.

Si l'on tient en fusion pendant quelque temps le beurre d'antimoine obtenu, toute la matière brune qui le colorait se dépose, et peut être facilement séparée. Elle contient du mercure métallique, mais renferme aussi la combinaison de chlorure mercureux et d'arsenic.

Le beurre d'antimoine peut être obtenu pur par décantation, mais il vaut mieux le distiller une deuxième fois; le peu de chlorure mercureux arséniuré qu'il pouvait contenir s'attache au col de la cornue. Il est alors tout à fait exempt d'arsenic : l'antimoine qu'on en extrait donne des vapeurs complétement inodores.

Ces expériences montrent ce que l'on savait déjà, c'est-

à-dire qu'avec de l'antimoine contenant de l'arsenic on peut obtenir du beurre d'antimoine parfaitement pur; mais elles montrent en outre ce que devient l'arsenic; elles font voir que l'arsenic, à l'état de combinaison avec le calomel, reste en grande partie dans l'appareil distillatoire, et que ce qui peut être entraîné de cette combinaison, est facile à séparer du beurre d'antimoine par le simple repos ou par une distillation nouvelle.

Je dois faire observer, comme chose très-importante, que cette facilité que nous possédons de préparer du beurre d'antimoine pur avec de l'antimoine arsenical, n'est vraie que dans le cas où l'on emploie les proportions d'antimoine et de sublimé corrosif indiquées dans les ouvrages. Ces proportions sont 1 d'antimoine et 3 de sublimé; elles correspondent à 1 at. d'antimoine pour un peu moins de 1 at. et demi de bi-chlorure de mercure; il y a par conséquent excès d'antimoine. Si l'on mettait un excès de sublimé, les produits passeraient blancs dès le commencement de l'opération; mais ils renfermeraient du chloride arsénieux.

Quand on fait agir l'antimoine exempt d'arsenic sur le bi-chlorure de mercure, les premiers produits ne sont point colorés en rouge-brun; ils ont seulement une couleur grisâtre due à une petite quantité de mercure très-divisé, qu'ils entraînent avec eux.

Action du soufre sur le sublimé corrosif.

Lorsqu'on cherche à préparer du chlorure de soufre par celui des procédés qui consiste à chauffer ensemble 100 parties de sublimé corrosif avec 11 parties 3/4 de soufre, il ne se dégage qu'une très-faible quantité de chloride hypo-sulfureux, et il se fait une substance qui se sublime en aiguilles d'un jaune clair, très-régulières dans leur forme.

Cette substance peut être représentée dans sa composition par du bi-chlorure de mercure, plus du soufre; ou par du chlorure de soufre et du calomel. Sans discuter laquelle des deux manières de voir est la plus probable, j'adopterai la seconde parce qu'elle me permet de ranger la nouvelle substance dans la classe des chloro-sels; et, comme elle peut être considérée comme du chloride hypo-sulfureux, uni à du chlorure mercureux, je la désignerai sous le nom de *chlorhypo-sulfite mercureux*.

Le chlorhypo-sulfite mercureux est blanc-jaunâtre; ses cristaux ont absolument la même forme que ceux du sublimé corrosif : ce sont des prismes rectangulaires droits, souvent modifiés sur les grandes arêtes des bases et transformés ainsi en prismes rhomboïdaux. Exposé à l'action de la chaleur, il fond en un liquide brun susceptible de bouillir et de se volatiliser complétement sans éprouver de décomposition.

Il est immédiatement décomposé par l'eau, qui le transforme en bi-chlorure de mercure, et en soufre qui se précipite à l'état d'une poudre grenue. Cette facile décomposition que l'eau lui fait éprouver, en rend l'analyse très-facile; car il suffit d'en prendre un poids connu, de le faire bouillir dans l'eau pendant quelque temps, et de déterminer la quantité de soufre qui s'est déposée. De la quantité de matière employée, retranchant le soufre trouvé, le reste représente le sublimé. Mais n'ayant point trouvé cette methode, à l'abri de tout reproche, j'ai voulu doser directement la proportion relative de chacun des éléments. J'ai déterminé le mercure à l'état métallique; le soufre à l'état libre ou à l'état de sulfate de baryte; et le chlore, à l'état de chlorure d'argent.

J'ai fait passer à l'état de vapeur un poids connu de substance, sur de la limaille de fer chauffée au rouge. Le

mercure est venu se condenser dans la partie extrême du tube. L'opération en a fourni 69 pour 100. Une autre expérience où le mercure avait été dosé à l'état de sulfure, m'a offert le même résultat.

Dans le but de déterminer le soufre, 2 grammes de la substance ont été chauffés au rouge avec de la soude pure et du nitre. Le produit de l'opération dissous dans l'eau, la liqueur sursaturée par l'acide nitrique et précipitée par le nitrate de baryte, a fourni 0gr.,82 de sulfate de baryte = 0gr.,113 soufre ou 5,65 pour 100.

J'ai dissous ensuite 10 grammes du sel dans l'eau; j'ai fait chauffer pendant quelques instants, afin d'opérer une décomposition complète, puis j'ai recueilli le soufre sur un filtre double, taré; sa quantité s'est élevée à 0gr.,57, nombre qui s'accorde avec le précédent résultat, et qui correspond à 5,70 pour 100.

Enfin pour doser le chlore, 1 gramme de matière a été dissous dans l'eau. La liqueur filtrée et réunie aux eaux de lavage a été débarrassée du mercure par un courant d'hydrogène sulfuré; et, après avoir été chauffée pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique, elle a été précipitée par le nitrate d'argent. J'ai obtenu : chlorure d'argent 1 gramme = 0,2467 chlore, ou 24,67 pour 100.

Ainsi 100 parties du sel analysé renferment :

Mercure.	69,00
Chlore.	24,67
Soufre.	5,65
	99,32

Les quantités précédentes représentent théoriquement :

Mercure.	2 at. =	2531,65 ou	69,90
Chlore.	4 at. =	885,30	24,55
Soufre.	1 at. =	201,16	5,55
		3618,11	100,00

Cette composition se trouve confirmée par cette cir-

constance que le sel se transforme tout entier par l'eau en soufre et bi-chlorure de mercure. C'est 1 équivalent chlorure mercurique + 1 éq. de soufre; ou si l'on veut 1 éq. chlorure-mercureux + 1 éq. chloride hypo-sulfureux. La formule atomique est $2(Hg\,Cl^2) + S$ ou $2(Hg\,Cl) + S\,Cl^2$.

Voici comment il faut opérer pour obtenir facilement le chlorhypo-sulfite mercureux.

On mélange exactement sur un porphyre 94 parties de sublimé corrosif et 6 parties de soufre. On met le tout dans une capsule en porcelaine que l'on recouvre avec un entonnoir et que l'on chauffe sur un feu très-modéré. On voit bientôt surgir de tous les points de la surface une efflorescence qui forme une couche épaisse; de temps en temps, on retire la capsule du feu pour enlever les cristaux formés, et l'on continue à chauffer pour en produire de nouveau.

On peut le produire directement en faisant un mélange de mercure doux et de chlorure de soufre en quantité assez grande pour former une pâte liquide. Après 24 heures de contact, dans un vase fermé, l'on chauffe à une douce chaleur. L'excès de chlorure de soufre s'en va; la matière fond, devient rouge et se sublime.

L'action du soufre sur le sublimé corrosif et celle du chlorure de soufre sur le calomel, ne sont pas les seules circonstances dans lesquelles se forme le chlorhypo-sulfite mercureux; on verra plus loin qu'il est encore l'un des produits de la réaction du sulfide arsenique sur le bi-chlorure de mercure.

Les réactions diverses par lesquelles ce composé prend naissance ne jettent aucune lumière sur sa constitution intime. Car si sa production au moyen du soufre et du sublimé peut faire croire qu'il est formé par la combinaison simple et directe de ces deux substances; d'un autre côté, l'on trouve un argument d'une égale valeur pour le regarder comme un chloro-sel, puisqu'on peut aussi le

produire par la combinaison directe du chloride hyposulfureux avec le chlorure mercureux.

Des expériences que j'ai rapportées dans les chapitres précédents, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Dans l'action de l'étain sur le sublimé corrosif, il ne se fait pas seulement du bi-chlorure d'étain ; il se produit en outre une matière grise, vitreuse, qui reste dans la cornue où l'on a fait l'opération.

2° Cette matière grise se produit seule dans l'action de l'étain sur le proto-chlorure de mercure. Soumise à l'action de la chaleur, elle laisse dégager un produit blanc, formé par la combinaison en proportions définies des chlorures stanneux et mercureux.

3° Cette dernière combinaison est un véritable chloro-sel. Elle est remarquable par la manière dont elle se décompose dans l'eau, par les cristaux dendritiques qu'elle produit, et par la décomposition partielle que la chaleur lui fait éprouver.

4° Le proto-chlorure d'étain anhydre peut être obtenu parfaitement pur en soumettant plusieurs fois à la distillation le composé que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *beurre d'étain*.

5° Dans la préparation du chloride arsénieux par l'arsenic et le sublimé corrosif, la matière jaune rougeâtre qui s'attache au col de la cornue est une combinaison de calomel et d'arsenic.

6 Cette matière se produit presque seule quand on substitue au sublimé corrosif le proto chlorure de mercure. Elle se présente à nous sous deux états ; en petits cristaux dendritiques, elle est composée de 1 éq. chlorure mercureux et 1 éq. arsenic ; en cristaux plus gros, de couleur rouge foncé, elle paraît être formée de 1 éq.

de chlorure mercureux pour un demi-éq. ou 1 at. d'arsenic.

7° L'antimoine contenant de l'arsenic peut produire du beurre d'antimoine pur, pourvu que l'on emploie un excès d'antimoine, parce que l'arsenic y contenu forme avec du calomel une combinaison moins volatile, très-facile à séparer du beurre d'antimoine.

8° Quand on fait chauffer le soufre avec le sublimé corrosif, il ne se produit, que des traces de chloride hyposulfureux. Une matière en aiguilles blanc-jaunâtre prend naissance, et se sublime.

9° Cette matière a une composition telle qu'on peut la considérer comme une combinaison de chloride hyposulfureux avec le chlorure mercureux.

DEUXIÈME PARTIE.

OBSERVATIONS

SUR LES RAPPORTS QUI EXISTENT

ENTRE L'ARSENIC ET L'ANTIMOINE.

L'antimoine ressemble à l'arsenic sous tant de rapports que s'il ne présentait pas les caractères essentiels des métaux, de bien conduire la chaleur et l'électricité, et de former un premier degré d'oxidation susceptible de jouer le rôle de base, il ne serait nulle part mieux placé que parmi les métalloïdes, à côté de l'arsenic.

En effet, quand on compare les combinaisons que contracte l'antimoine avec l'oxigène, le soufre, le chlore, le brôme, l'iode, etc., aux combinaisons que produit l'arsenic avec les mêmes corps, on trouve souvent identité complète dans la composition, et analogie très-grande dans les propriétés. Mais, si au lieu d'étudier l'antimoine et l'arsenic dans leurs combinaisons, on les examine comparativement à l'état libre, l'on trouve entre eux de très-grandes différences.

L'arsenic est volatil et ses vapeurs ont une odeur alliacée tout à fait caractéristique. L'antimoine est fixe; absolument fixe quand on le chauffe en vase clos; volatil en petite quantité quand il est chauffé dans un courant de gaz.

L'antimoine et l'arsenic se trouvent tous deux dans la nature à l'état de liberté, et présentent le même gisement.

L'un et l'autre sont susceptibles de cristalliser; mais tandis que l'antimoine natif se présente souvent sous forme de cristaux clivables en octaèdres, l'arsenic natif n'offre jamais de forme cristalline bien arrêtée. Ce n'est qu'en le sublimant avec précaution qu'on peut l'obtenir cristallisé. Il se présente alors sous forme de tétraèdres, cristallisation qui appartient comme l'octaèdre régulier au système cubique. Cette ressemblance entre la forme cristalline de l'antimoine et de l'arsenic n'est pas d'une bien grande valeur; car l'antimoine présente la même analogie avec tous les métaux susceptibles de cristallisation, comme le fer, le cuivre, le bismuth, le mercure, l'argent, l'or, dont il diffère completement sous le rapport des propriétés chimiques.

L'arsenic se volatilise sans entrer en fusion, à moins cependant qu'en le soumettant à une pression plus forte, on élève son point d'ébullition au-dessus de la température à laquelle il se liquéfie.

Si nous ne pouvons pas réduire l'antimoine en vapeur, quand nous le chauffons dans un vase fermé, il nous est facile de le faire entrer en fusion. L'antimoine fond avant que sa température ne soit portée à la chaleur rouge; mais il est plus ou moins fusible, selon son état de pureté. Chimiquement pur, tel qu'on l'extrait de l'émétique bien blanc et bien cristallisé, il est plus fusible que l'antimoine du commerce souillé, comme l'on sait, par différents métaux, et même que l'antimoine purifié par le procédé du *Codex*, ou par la méthode qui a été proposée dans ces derniers temps par M. Liebig.

Quand on chauffe l'antimoine pur au chalumeau sur un charbon, il fond en un globule parfaitement lisse qui conserve, après le refroidissement, un brillant métallique semblable à celui de l'argent. Quand on fait l'expérience avec l'un des trois antimoines cités plus haut, on obtient un globule qui, après le refroidissement, ne conserve pas

son éclat d'une manière aussi parfaite. Il a toujours un aspect un peu terne; avec l'antimoine du commerce, le globule devient tout à fait noir.

Je dois dire ici que l'état grenu et la cristallisation en petites lames que le Codex et plusieurs ouvrages de chimie regardent comme un signe de la pureté de l'antimoine, ne constituent qu'un caractère d'une faible valeur; car l'on peut donner l'un et l'autre aspect à l'antimoine sans lui avoir fait subir aucune purification. Il suffit pour cela de le fondre et de le faire refroidir brusquement ou avec lenteur. Quand le refroidissement est très-prompt, on a de lantimoine à texture grenue; quand le refroidissement se fait avec moins de promptitude, l'antimoine cristallise alors en petites lames. Si l'antimoine pur se présente ordinairement avec une texture granulaire ou à petites lamelles, cela tient uniquement à ce que l'on opère toujours sur des quantités peu considérables: le métal se refroidit trop brusquement pour prendre la texture à grandes lames que présentent les pains d'antimoine du commerce.

L'antimoine entièrement débarrassé d'arsenic, mis en poudre sur un charbon incandescent, répand des vapeurs blanches tout à fait inodores.

Pour peu qu'il renferme d'arsenic, ses vapeurs prennent une odeur alliacée. Cette manière d'opérer est peut-être la plus sensible pour reconnaître la présence de l'arsenic dans l'antimoine. Le procédé proposé par Sérullas et adopté par les auteurs du nouveau Codex est également d'une grande sensibilité. Mais j'ai reconnu que le procédé de Marsh, si délicat quand il s'agit de reconnaître la présence de l'arsenic libre, ou en combinaison avec l'oxigène, est tout à fait insensible quand l'on a pour but de découvrir l'arsenic dans l'antimoine métallique.

En effet, vient-on à introduire dans l'appareil de Marsh de l'antimoine du commerce, contenant de l'arsenic et

répandant une forte odeur alliacée sur les charbons, on obtient des taches métalliques noires, ternes, qui, bien que devant contenir plus d'arsenic que l'antimoine qui les a produites, se comportent avec quelques réactifs absolument comme le feraient des taches provenant de l'antimoine pur. Formées sur le fond d'une capsule en porcelaine, et traitées par une ou deux gouttes d'acide nitrique, elles fournissent, après que l'excès d'acide a été chassé par la chaleur, un résidu qui, touché par le nitrate d'argent seul, ne produit nullement la coloration rouge qui est l'indice de la présence de l'arsenic; mais si, après l'avoir traité par le nitrate d'argent, on ajoute au résidu une goutte d'ammoniaque, il se produit à l'instant une belle coloration noire que M. Orfila a fait connaître le premier comme étant un caractère particulier à l'antimoine, et très-propre à le distinguer de l'arsenic.

Ainsi l'arsenic qui existe dans les taches qu'on obtient en mettant dans l'appareil de Marsh l'antimoine arsenical, s'y trouve caché, et n'y est point décelé par les moyens qui le font si bien reconnaître quand il est seul. Cela tient à ce que, quand l'on traite l'antimoine arsenical par l'acide nitrique, l'acide arsénieux ou arsenique qui provient de l'oxidation de l'arsenic ne reste pas à l'état libre; il entre en combinaison avec l'acide antimonieux, et se trouve ainsi soustrait à l'influence des réactifs. La quantité d'arsenic qui peut ainsi être cachée dans l'antimoine, sans qu'on en puisse soupçonner la présence par le moyen que je viens d'examiner, est considérable. De l'antimoine auquel j'avais allié $\frac{1}{30}$ d'arsenic s'est comporté comme l'antimoine du commerce, et cependant le produit de l'action de l'acide nitrique, mis sur un charbon allumé, répandait une forte odeur arsenicale.

Combinaison avec l'hydrogène.

L'arsenic forme avec l'hydrogène une combinaison gazeuse, l'hydrogène arsénié, que l'on peut obtenir parfaitement pur, comme l'a montré M. Soubeiran, en faisant agir l'acide hydrochlorique concentré sur l'alliage préparé avec une partie d'arsenic et une partie de zinc.

L'hydrogène arsénié a une odeur nauséabonde, très-caractéristique. La chaleur le décompose en hydrogène et arsenic.

L'antimoine est susceptible de se combiner à l'hydrogène, mais le composé qui en résulte n'a jamais pu être obtenu que mélangé de beaucoup d'hydrogène libre.

L'hydrogène antimonié n'a pas d'odeur, ce en quoi il diffère de l'hydrogène arsénié; en outre, il est remarquable par la facilité avec laquelle il se décompose. Quand on élève sa température, il est séparé en ses éléments simples, bien avant que la chaleur ne soit portée au rouge.

L'arsenic montre évidemment une tendance bien plus grande à se combiner à l'hydrogène; partout où il trouve de l'hydrogène à l'état naissant, il s'y unit et produit de l'hydrogène arsénié. Il n'en est pas de même de l'antimoine. Un alliage de potassium et d'antimoine, mis dans l'eau, donne de l'hydrogène parfaitement pur; pour peu qu'il y ait des traces d'arsenic, le gaz possède l'odeur qui caractérise l'hydrogène arsénié, et laisse déposer un enduit noir quand on le brûle dans une cloche étroite.

Pour que l'hydrogène antimonié se produise, il faut mettre dans l'eau, fortement acidulée par l'acide sulfurique, un alliage d'antimoine et de zinc. Le gaz qui se dégage contient de l'hydrogène antimonié mais renferme beaucoup d'hydrogène libre. L'alliage de 2 parties de zinc pour 1 partie d'antimoine, est celui qui fournit le produit le moins mélangé d'hydrogène, surtout quand on ajoute à la liqueur une certaine quantité d'oxide d'an-

timoine. Quand on emploie un alliage de 1 partie de zinc et 1 partie d'antimoine, l'action est très-lente; le gaz qui se dégage est de l'hydrogène presque pur.

Les analogies qui existent entre l'arsenic et l'antimoine font présumer que, si un jour on parvenait à obtenir l'hydrogène antimonié pur, ou assez pur pour qu'on puisse tenir compte de l'hydrogène mélangé, on lui trouverait une composition semblable à celle de l'hydrogène arsénié.

Combinaison avec l'oxigène.

Les combinaisons de l'antimoine et de l'arsenic avec l'oxigène offrent une grande analogie dans leurs propriétés, et surtout dans leur composition. Elles appartiennent, en effet, à la même série d'oxidation, à la série de l'azote. Leur premier degré d'oxidation est R^2O^3; leur dernier R^2O^5. L'antimoine présente un degré intermédiaire d'oxidation, l'acide antimonieux, qui n'a point son correspondant dans les combinaisons oxigénées de l'arsenic.

On a donc :

Oxide d'antimoine . .	$Sb^2 O^3$	Acide arsénieux . .	$As_2 O^3$
Acide antimonieux . .	$Sb^2 O^4$	. . . .	
Acide antimonique . .	$Sb^2 O^5$	Acide arsenique . .	$As^2 O^5$

Oxide d'antimoine et acide arsénieux. — L'oxide d'antimoine et l'acide arsénieux se ressemblent sous plusieurs rapports. Mais tandis que l'acide arsénieux est toujours le corps négatif dans les combinaisons qu'il contracte, l'oxide d'antimoine dans les combinaisons qu'il produit est tantôt le corps positif, tantôt le corps négatif; il prend place parmi les oxides indifférents; il joue le rôle de base par rapport aux acides, et celui d'acide par rapport aux bases fortes, circonstance qui a autorisé quelques chimistes à l'appeler acide hypantimonieux, et à nommer hypantimonites ses combinaisons avec les bases.

L'acide arsénieux et l'oxide d'antimoine se trouvent dans la nature. L'acide arsénieux naturel cristallise en octaèdres réguliers, en tétraèdres, ou en d'autres formes qui dérivent toutes du système cubique. L'acide arsénieux qu'on fait cristalliser dans les laboratoires affecte toujours la forme d'octaèdres réguliers.

L'oxide d'antimoine paraît susceptible d'affecter des formes appartenant à deux systèmes différents. L'oxide qu'on trouve dans la nature, et que les minéralogistes désignent sous le nom d'*Exitèle*, se présente sous la forme de masses clivables, parallèlement aux pans d'un prisme rhomboïdal de 137°,43′, et aussi suivant les diagonales de ce prisme. Le clivage indique donc clairement que les cristaux naturels d'oxide d'antimoine appartiennent au système prismatique rectangulaire droit.

Si l'on examine maintenant la variété d'oxide d'antimoine qu'on désigne ordinairement sous la dénomination de *fleurs argentines d'antimoine*, on la voit composée d'aiguilles brillantes et transparentes. Ces aiguilles, regardées à la loupe, sont hérissées d'aspérités que l'on reconnaît très-bien pour des octaèdres réguliers, lesquels sont là d'une régularité et d'une transparence parfaites. Quant aux aiguilles sur lesquelles sont implantés ces octaèdres, il est difficile de dire à quel type cristallin elles appartiennent. Sont-ce des octaèdres déformés, ou des prismes rectangulaires à arêtes arrondies?

Les combinaisons oxigénées de l'antimoine n'ont pas dans l'eau une insolubilité aussi absolue qu'on le pense généralement. J'ai reconnu que l'oxide d'antimoine, l'acide antimonieux et l'acide antimonique, sont légèrement solubles dans l'eau, surtout à la température de l'ébullition.

La dissolution de protoxide d'antimoine ne laisse rien déposer par le refroidissement. Elle se conduit, par rapport à l'hydrogène sulfuré, absolument comme le ferait

une dissolution faible d'acide arsénieux : elle se colore en jaune clair, puis si l'on ajoute de l'ammoniaque la coloration jaune disparaît, la liqueur devient incolore. Le sulfure d'antimoine, formé dans cette circonstance, se dissout dans l'ammoniaque aussi facilement que le sulfide arsénieux: Dans les premiers temps que j'observai cette propriété, je crus qu'elle était due à ce que j'opérais sur de l'oxide d'antimoine contenant de l'acide arsénieux, bien que je me fusse servi, pour l'obtenir, d'antimoine purifié par le procédé de M. Liébig. Mais ayant fait bouillir de nouveau un grand nombre de fois, dans l'eau, l'oxide d'antimoine restant, j'obtins à chaque fois une liqueur produisant par l'hydrogène sulfuré une coloration d'une égale intensité.

La reproduction constante de cette coloration était suffisante pour ne la pas attribuer à l'acide arsénieux, mais bien à l'oxide d'antimoine lui-même. Je répétai néanmoins l'expérience avec de l'oxide d'antimoine préparé au moyen de l'antimoine extrait de l'émétique, et sur la pureté duquel on ne pouvait conserver aucun doute; les mêmes phénomènes se reproduisirent. Il y a donc identité dans la manière dont se comportent une dissolution faible d'acide arsénieux, et une dissolution d'oxide d'antimoine, quand on les traite par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque; mais si elles se ressemblent par certains caractères, elles diffèrent aussi beaucoup. Tandis que la dissolution d'acide arsénieux mise dans l'appareil de Marsh donne des taches métalliques brillantes, la dissolution d'oxide d'antimoine, soumise à la même épreuve, fournit des taches noires, ternes, qui offrent tous les caractères de l'antimoine.

La liqueur jaune qu'on obtient en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur la dissolution faible d'acide arsénieux, abandonnée à elle-même, laisse déposer une poudre jaune-serin (sulfide arsénieux); la liqueur jaune obtenue avec

l'oxide d'antimoine laissé déposer du jour au lendemain des flocons jaune-orange qu'on ne peut méconnaître pour du sulfure d'antimoine. La séparation du sulfure d'antimoine tenu comme en dissolution , se fait instantanément, soit qu'on ajoute à la liqueur un peu d'acide hydrochlorique concentré, soit qu'on la fasse bouillir.

Acide antimonieux. — L'acide antimonieux a , dans l'eau, une solubilité un peu plus grande que l'oxide d'antimoine : la liqueur filtrée bouillante se trouble par le refroidissement ; elle se colore en jaune par l'hydrogène sulfuré, et redevient incolore par l'ammoniaque, absolument comme le fait la dissolution d'oxide d'antimoine.

Quand on chauffe l'acide antimonieux avec de l'iodure de potassium dans un tube fermé par un bout, il se dégage d'abondantes vapeurs d'iode, et l'on a pour résidu de l'hypantimonite de potasse. La température n'a pas besoin d'être très-élevée pour que cet effet se produise.

Acides arsenique et antimonique. — L'acide arsenique est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution aqueuse est précipitée lentement à froid , ou immédiatement à chaud, en jaune-serin, par l'hydrogène sulfuré; la liqueur s'éclaircit aussitôt par l'addition de l'ammoniaque.

L'acide antimonique a , comme les autres combinaisons oxygénées de l'antimoine, une légère solubilité dans l'eau. La liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque se conduit de la même manière que les dissolutions d'oxide d'antimoine et d'acide antimonieux.

L'acide arsenique est infiniment plus stable que l'acide antimonique. Tous deux perdent de l'oxigène par l'action de la chaleur, et passent ainsi à un degré inférieur d'oxidation. Mais tandis que l'acide antimonique se décompose avec assez de facilité, l'acide arsenique ne se décompose qu'à une température très-élevée. L'acide antimonique, en perdant de l'oxigène, passe à l'état d'acide antimonieux, qui est le plus fixe des composés oxigénés de l'antimoine.

L'acide arsenique perd 2 équivalents d'oxigène, et se trouve transformé en acide arsénieux As^2O^3, qui se sublime.

Combinaison avec le soufre.

L'antimoine s'unit au soufre en trois proportions différentes, qui correspondent exactement aux trois degrés d'oxidation. On a le sulfure d'antimoine qui correspond à l'oxide d'antimoine, et que l'on pourrait désigner sous le nom de sulfide hypantimonieux ; viennent ensuite le sulfide antimonieux et le sulfide antimonique.

L'arsenic produit également trois sulfures ; deux d'entre eux correspondent, l'un à l'acide arsénieux, l'autre à l'acide arsenique. Le troisième n'a pas d'oxide correspondant; il est formé de 1 éq. d'arsenic et de 2 éq. de soufre : c'est le réalgar.

Le sulfure d'antimoine a une composition tout à fait analogue à celle du sulfide arsénieux ; tous deux sont formés d'un équivalent de radical pour trois équivalents de soufre. Tels qu'on les trouve dans la nature, ils n'ont aucune analogie extérieure : le premier est métalloïde, de couleur grise ; le second est d'un jaune d'or et n'a pas l'éclat métallique. Tous deux sont fusibles, mais le sulfure d'antimoine est fixe, tandis que le sulfide arsénieux est volatil.

Le sulfure d'antimoine cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 91°,20′ et 88°,40′, susceptibles d'être clivés parallèlement au plan des petites diagonales des bases.

Le prisme rhomboïdal est souvent modifié sur les arêtes de la base, tantôt légèrement, tantôt profondément, ce qui fait disparaître les faces de la base et les remplace par des pyramides quadrangulaires dont les faces sont opposées aux pans du prisme.

Le sulfide arsénieux naturel affecte la forme d'un prisme

rhomboïdal oblique, d'environ 100°,40′ et 79°,20′, très-facilement clivable parallèlement au plan des grandes diagonales de la base, simple ou modifié plus ou moins, soit sur les arêtes, soit sur les angles solides.

Ces deux sulfures, comme l'on voit, ont chacun une forme cristalline tout à fait distincte ; l'un, le sulfure d'antimoine, cristallise dans le système prismatique rectangulaire droit ; l'autre, le sulfide arsénieux, cristallise dans le système prismatique rectangulaire oblique.

Si le sulfure d'antimoine anhydre ne peut jamais être confondu avec le sulfide arsénieux, il n'en est pas toujours de même lorsqu'il est à l'état d'hydrate.

Le sulfure d'antimoine hydraté qui se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le protoxide d'antimoine dissous dans l'eau, possède, tant qu'il est en suspension intime, et comme en dissolution, la couleur jaune clair du sulfide arsénieux ; de plus, comme ce dernier, il est soluble dans l'ammoniaque, ajoutée soit dans la liqueur pendant qu'elle est encore transparente et seulement colorée en jaune, soit sur le sulfure lui-même après qu'il s'est déposé sous la forme de flocons jaune-orangé.

Je me suis assuré qu'ici la solubilité du sulfure d'antimoine a lieu réellement par l'ammoniaque, et non par le sulfhydrate de cette base, qui se produit si l'on a mis dans la liqueur plus d'hydrogène sulfuré qu'il n'en fallait pour décomposer l'oxide d'antimoine. Ainsi, quand on ajoute dans une grande quantité de dissolution de protoxide d'antimoine, deux ou trois gouttes d'eau hydro-sulfurée, certainement moins qu'il n'en faut pour détruire tout l'oxide antimonique, la coloration jaune disparaît par l'ammoniaque, *bien que la liqueur ne renferme pas d'hydrogène sulfuré en excès*. D'ailleurs, après avoir transformé tout l'oxide d'antimoine en sulfure par l'emploi d'un petit excès d'acide sulfhydrique, si l'on fait bouillir la liqueur pendant quelque temps, le sulfure jaune-orangé qui

se dépose, séparé de l'eau surnageante, se dissout complétement dans l'ammoniaque.

Le sulfure d'antimoine formé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution d'oxide antimonique, possède donc par lui-même, comme le sulfide arsénieux, une solubilité non équivoque dans l'ammoniaque. Il en est de même du sulfure hydraté qu'on obtient en faisant réagir l'acide sulfhydrique, sur une liqueur contenant l'oxide d'antimoine en combinaison; mais ici la solubilité n'est pas aussi considérable que les apparences sembleraient le faire croire.

Quand l'on verse dans une dissolution d'émétique, très-peu d'eau hydro-sulfurée, il se produit une coloration jaune que ne fait pas disparaître l'ammoniaque. Si l'on ajoute une plus grande quantité d'acide sulfhydrique, il se forme un précipité jaune orangé qui se dépose très-facilement tant que l'hydrogène sulfuré n'est pas en excès; mais si l'on continue à ajouter de l'eau hydro-sulfurée, la majeure partie du sulfure d'antimoine se dépose très-lentement et reste comme en suspension dans la liqueur. Si alors l'on verse de l'ammoniaque dans cette liqueur surnageante, on la voit à l'instant s'éclaircir et devenir transparente; mais ici, ce n'est point par l'ammoniaque seule que se dissout le sulfure d'antimoine; c'est encore par le sulfhydrate d'ammoniaque provenant de la combinaison de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique employé en excès.

Quand l'on met dans l'ammoniaque, après l'avoir lavé à plusieurs reprises, le sulfure d'antimoine qui s'est déposé, il s'y dissout en quantité assez notable. L'ammoniaque ne change pas de couleur, mais exposée à l'air ou saturée par un acide, elle laisse déposer le sulfure qu'elle tenait en dissolution.

Sulfide antimonieux. — Il correspond à l'acide antimonieux. L'ammoniaque en le dissolvant se colore en jaune.

Sulfides arsenique et antimonique. — Ils correspondent tous deux au dernier degré d'oxidation de l'antimoine et de l'arsenic.

Le sulfide arsenique est jaune citron, soluble dans l'ammoniaque, fusible et volatil sans décomposition.

Le sulfide antimonique est couleur de feu. Il se dissout en assez grande quantité dans l'ammoniaque qu'il colore en jaune comme le sulfide antimonieux. Exposé à l'action de la chaleur, il se décompose en soufre et sulfure d'antimoine.

On ne sait pas si ce sulfure doit être considéré comme une combinaison particulière, ou bien s'il ne serait pas mieux de le regarder comme un mélange de soufre et de sulfide antimonieux.

Combinaison avec le chlore.

Il existe deux chlorures d'antimoine; l'un correspond à l'oxide d'antimoine, c'est le proto-chlorure que l'on pourrait appeler chloride hypantimonieux; l'autre correspond à l'acide antimonique, c'est le choride antimonique. On ne connaît pas, à l'état anhydre, le chlorure d'antimoine correspondant à l'acide antimonieux. J'ai fait pour l'obtenir plusieurs expériences qui sont restées sans succès.

On ne connaît qu'une seule combinaison d'arsenic et de chlore; c'est le chloride arsénieux.

Le chloride correspondant à l'acide arsénique n'a pu encore être produit. Je parlerai tout à l'heure des tentatives que j'ai faites pour l'obtenir.

M. Dumas a trouvé 6,300 pour la densité de la vapeur du chloride arsénieux, et M. Mitscherlich, 7,8 pour celle de la vapeur de chloride hypantimonieux. Ces chimistes admettent qu'un volume de vapeur de chacun de ces chlorides est composé de $\frac{1}{2}$ vol. de radical et de 1 vol. $\frac{1}{2}$ de

chlore. L'atôme chimique correspond à 4 volumes de vapeur.

J'ai voulu déterminer avec précision les points de fusion et d'ébullition du chloride hypantimonicux. Mes espérances m'ont appris qu'il entre en fusion vers 72° cent. et bout à la température de 230°.

Les analogies qui existent entre le chloride hypantimonieux et le chloride arsénieux considérés sous le point de vue de leur composition chimique, et de leur densité à l'état de vapeur, m'ont engagé à entreprendre quelques expériences dans le but d'obtenir le chloride arsenique, afin de le pouvoir comparer au chloride antimonique. Mes expériences sont restées sans succès. Je les rapporte ici : 1° parce qu'elles m'ont conduit à obtenir par une réaction très-nette le chlorhypo-sulfite mercureux ; 2° parce qu'elles montrent qne le chloride arsenique est, comme le chloride iodique, d'une instabilité telle qu'il n'est pas probable qu'on l'obtienne jamais à l'état libre.

Un des procédés pour obtenir le chloride antimonique consiste à faire passer le chlore gazeux sur l'antimoine chauffé au rouge dans une cornue en verre lutée. Quand on applique ce procédé à la préparation du chloride arsenique, on n'arrive même pas à fournir assez de chlore aux vapeurs d'arsenic; pour les transformer entièrement en chloride arsénieux; celui-ci est toujours mélangé d'arsenic métallique; en outre la haute température qui se produit par l'action du chlore sur l'arsenic, est, je crois, très-contraire à la formation du chloride arsenique.

L'on trouve dans le 1er vol. de la chimie de M. Dumas, page 362, qu'en faisant passer du chlore sur l'arsenic pendant longtemps et en grand excès, il se produit quelquefois des cristaux blancs qui pourraient bien constituer le perchlorure d'arsenic.

J'ai répété l'expérience plusieurs fois, dans le but de déterminer la formation de ces cristaux blancs; je les ai

obtenus très-petits, sous la forme d'octaèdres microscopiques, que j'ai reconnus pour être de l'acide arsénieux. Ils se produisent, parce que le chlore qui arrive sur l'arsenic n'est jamais parfaitement sec; le peu d'humidité qu'il retient réagit sur une quantité proportionnelle de chloride arsénieux; de là il résulte de l'acide hydrochlorique, et de l'acide arsénieux qui se fixe à la voûte de la cornue. En donnant plus de longueur au tube à chlorure de calcium, la formation des cristaux devient presque insensible.

Comme l'acide hydrochlorique naissant peut agir sur l'acide arsénieux et produire de l'eau et du chloride arsénieux, je pensais qu'il pourrait exercer la même réaction sur l'acide arsenique, et donner le chloride correspondant.

J'introduisis un mélange d'acide sulfurique et arsenique, dans une cornue tubulée à laquelle j'adaptai un récipient terminé par un tube courbé, afin de pouvoir recueillir le chloride arsenique dans le cas où il eût été gazeux. La cornue étant modérément chauffée, de temps en temps, je projetai par la tubulure des fragments de sel marin fondu. Il y eut réaction, mais il ne se forma pas de chloride arsenique; il se produisit du chloride arsénieux et il se dégagea du chlore.

Cette réaction de l'acide hydrochlorique sur l'acide arsenique, rappelle tout à fait ce qui a lieu quand l'acide hydrochlorique sec se trouve en contact avec l'acide iodique. C'est une réaction de l'ordre de celle qui se produit quand on traite par l'acide hydrochlorique le per-oxide de manganèse, le sesqui-oxide de cobalt ou le bi-oxide de plomb.

J'ai fait une dernière tentative pour obtenir le chloride arsenique. J'ai chauffé le sublimé corrosif avec le sulfide arsenique; mais encore ici, mon espérance a été trompée. Il s'est dégagé du chloride arsénieux, et il s'est sublimé des cristaux très-réguliers de la matière que j'ai précédemment étudiée sous le nom de chlorhypo-sulfite mercureux.

La réaction s'établit entre As^2S^5 et 7 ($Hg\,Cl^2$). Il se produit, 3 ($Hg\,S$), $As^2\,Cl^6$, 2 ($Hg^2\,Cl^2 + S\,Cl^2$).

Pour établir, d'une manière plus tranchée, les comparaisons que sur quelques points j'ai pu établir entre l'arsenic et l'antimoine, je donnerai ici comparativement sur deux colonnes correspondantes, les caractères qui rapprochent ou qui différencient ces deux corps ; en me bornant, toutefois, à ceux de ces caractères sur lesquels ont porté mes observations.

ARSENIC.	ANTIMOINE.
Caractères d'isomorphisme.	*Caractères d'isomorphisme.*
Corps essentiellement électro-négatif.	Métal électro-négatif.
Combinaisons appartenant à la série azotique.	*Idem.*
Cristallise suivant le système cubique.	*Idem.*
Acide arsénieux. $As^2\,O^3$. Cristallise suivant le système cubique ; devient opaque à la longue, et, sans doute, change de forme, en même temps qu'il devient plus soluble dans l'eau.	Oxide d'antimoine. $Sb^2\,O^3$. Cristallise suivant le système prismatique rectangulaire droit ; quelquefois en octaèdres réguliers, et, alors, isomérique avec l'acide arsénieux.
Sulfide arsénieux. $As^2\,S^3$. Cristallise suivant le système prismatique rectangulaire oblique.	*Sulfure antimonique* ou *sulfide hypantimonieux.* $Sb^2\,O^3$. Cristallise suivant le système prismatique rectangulaire droit.
Propriétés chimiques.	*Propriétés chimiques.*
Arsenic. Facilement volatif.	*Antimoine.* Volatil seulement dans un courant de gaz.
Hydrogène arsénié. $As^2\,H^6$. Odeur nauséabonde. Décomposable à la chaleur rouge.	*Hydrogène antimonié.* $Sb^2\,H^6$. Inodore. Très-facilement décomposable par la chaleur.

Acide arsénieux. $As^2 O^3$. Fusible volatil.	*Oxide d'antimoine.* $Sb^2 O^3$. Fusible, volatif.
Soluble dans l'eau ; toujours électro-négatif.	Soluble dans l'eau ; indifférent.
$As^2 O^4$. Manque.	*Acide antimonieux.* $Sb^2 O^4$.
Acide arsenique. $As^2 O^5$. Soluble dans l'eau ; difficilement décomposable par la chaleur.	*Acide antimonique.* $Sb^2 O^5$. Un peu soluble dans l'eau ; plus facilement décomposable par la chaleur.
Réalgar. $As^2 S^2$.	$Sb^2 S^2$. Manque.
Sulfide arsénieux. $As^2 S^3$. Volatil. Très-soluble dans l'ammoniaque et les sulfhydrates alcalins. Dissolution incolore.	Sulfide hypantimonieux. $Sb^2 S^3$. Fixe, soluble dans l'ammoniaque et les sulfhydrates, quoiqu'à un moindre degré. Dissolution incolore.
Sulfide arsenique. $As^2 S^5$. Volatil très-électro-négatif. Dissolution dans l'ammoniaque incolore.	*Sulfide antimonique.* $Sb^2 S^5$. Décomposable par la chaleur ; électro-négatif. Dissolution ammoniacale, colorée en jaune.
Chloride arsénieux. $As^2 Cl^6$. Liquide, volatil ; décomposable par l'eau.	*Chlorure antimonique* ou *Chloride hypantimonieux.* $Sb^2 Cl^6$. Solide et cristallisable dans le système cubique, volatil. Décomposable par l'eau.
Chloride arsenique. $As^2 Cl^{10}$. Manque.	*Chloride antimonique.* $Sb^2 Cl^{10}$. Liquide ; décomposable par la chaleur en chlore et chlorure antimonique.

Je rappellerai en terminant que mes expériences m'autorisent en outre à établir :

1° Que la texture granulaire ou à petites lames que l'on considère habituellement comme un signe de la pureté de l'antimoine, est un caractère d'une faible valeur ; car l'on peut donner l'un et l'autre aspect à l'antimoine, sans lui faire subir aucune purification ;

2° Que l'antimoine dont les vapeurs n'ont point l'odeur d'ail ne contient pas d'arsenic ;

3° Que le procédé de Marsh ne peut être employé pour constater la présence de l'arsenic dans l'antimoine. Les taches métalliques qu'on obtient, quoique pouvant contenir beaucoup d'arsenic, ont à peu de chose près la

même apparence que les taches produites par l'antimoine pur ; de plus, elles se conduisent avec l'acide nitrique et le nitrate d'argent, comme si elles ne contenaient pas d'arsenic ;

4° Que lorsqu'on fait passer du chlore pendant longtemps sur l'arsenic, les petits cristaux blancs qui se fixent à la voûte de la cornue, sont de l'acide arsénieux ;

5° Que lorsqu'on chauffe le sulfide arsenique avec le sublimé corrosif, il se dégage du chloride arsénieux et il se sublime du chlorhypo-sulfite mercureux.

SYNTHÈSES DE CHIMIE.

OXIDE D'ANTIMOINE CRISTALLISÉ.
(Fleurs argentines d'antimoine).
Oxidum stibicum igne paratum.

♃ Antimoine métallique (*Stibium*). . . . . Q. S.

Mettez-le dans un têt à rôtir, placez ce têt dans la moufle d'un petit fourneau à coupelle de D'Arcet, préalablement échauffé. Substituez à la porte de la moufle un gros charbon bien allumé, et placez-le de manière à ce qu'il n'obstrue pas complétement l'ouverture. Lorsque l'antimoine sera en pleine fusion, et qu'il répandra d'abondantes vapeurs, bouchez toutes les ouvertures du fourneau, excepté celle de la moufle. A mesure que la température baissera, l'oxide d'antimoine se déposera d'abord sur les parois du têt, puis sur la surface de l'antimoine, en aiguilles longues, aplaties et d'un brillant nacré.

Quand le métal sera refroidi, retirez le têt et séparez l'oxide produit. Débouchez alors toutes les ouvertures du fourneau ; le charbon se rallumera : vous recommencerez l'opération, et continuerez ainsi de suite jusqu'à ce que vous ayez recueilli la quantité d'oxide désirée.

OXIDE D'ANTIMOINE PAR PRÉCIPITATION.
Oxidum stibicum aqua paratum.

♃ Poudre d'algaroth (*Oxi-chloruretum stibicum*). . 200
Bi-carbonate de potasse (*Bi-carbonas potassicus*). 100

Dissolvez le bi-carbonate dans dix fois son poids d'eau à peu près ; ajoutez à la dissolution la poudre d'algaroth et faites bouillir pendant une demi-heure environ ; décantez ; lavez exactement le précipité et faites-le sécher.

Cet oxide est fusible à la température rouge ; il cristallise par refroidissement et prend une couleur gris de perle.

KERMÈS MINÉRAL. (Sous-Hydrosulfate d'antimoine.)
Kermes minerale.

℞ Carbonate de soude cristallisé (*Carbonas sodicus in cristallos concretus*). 128
Eau (*Aqua*). 1,280
Sulfure d'antimoine (*Sulfuretum stibicum*). . . 6

Faites dissoudre le carbonate de soude à chaud dans une bassine en fonte très-propre ; poussez jusqu'à ébullition, agitez avec une spatule de bois, et ajoutez le sulfure d'antimoine réduit en poudre fine. Soutenez l'ébullition pendant une heure environ, filtrez la solution bouillante dans des terrines en grès préalablement chauffées et contenant une petite quantité d'eau très-chaude.

Laissez refroidir complétement en prenant toutes les précautions pour que le refroidissement soit le plus lent possible. Recueillez ensuite sur une toile serrée la poudre rouge qui se sera déposée ; lavez-la sur le filtre même avec de l'eau froide ; continuez les lavages jusqu'à ce que l'eau coule sans saveur marquée ; soumettez à la presse la poudre ainsi lavée ; faites-la sécher dans une étuve modérément chauffée ; passez-la au tamis de soie et conservez-la dans des bocaux très-secs, à l'abri du contact de l'air et de la lumière.

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE.

(Beurre d'antimoine.)
Chloruretum stibicum.

℞ Sulfure d'antimoine (*Sulfuretum stibicum*). 100
Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*). . 300

Introduisez le sulfure dans un matras ; adaptez au col de ce matras deux tubes, l'un en S, l'autre droit et long ; placez le tout sur un petit fourneau, sous une bonne cheminée ; versez l'acide par petites portions à l'aide du tube en S ; agitez de temps en temps le matras ; élevez graduellement la température jusqu'à

l'ébullition ; soutenez-la pendant une demi-heure environ ; laissez refroidir ; décantez dans une capsule en porcelaine ; évaporez au bain de sable jusqu'au tiers à peu près ; mettez ensuite la solution concentrée à déposer dans un vase long et étroit ; introduisez le liquide clair dans une cornue en verre adaptée à un matras ; distillez avec précaution ; rejetez les premières portions du produit tant qu'elles ne précipiteront pas par l'addition de l'eau ; recueillez les portions suivantes jusqu'à ce que le liquide distillé se fige complétement en se refroidissant ; changez alors le récipient ; adaptez-en un nouveau bien sec et passez de temps à autre un charbon ardent sous l'extrémité inférieure du col de la cornue, pour éviter qu'il ne s'obstrue. Lorsque la distillation sera achevée, liquéfiez le produit en chauffant le récipient dans un bain-marie ; coulez-le dans de petits flacons longs et étroits, et conservez-le pour l'usage.

On obtient le chlorure d'antimoine liquide en exposant le chlorure solide au contact de l'air.

OXICHLORURE D'ANTIMOINE.

(Poudre d'algaroth.)

Oxichloruretum stibicum.

℞ Beurre d'antimoine liquide (*Chloruretum stibicum aquâ solutum*). 100

Versez sur ce chlorure 30 à 40 fois son poids d'eau pure : il se transformera en une masse blanche caillebotée, par la formation de la poudre d'algaroth ; vous la jetterez sur un filtre, vous laverez et la ferez sécher à une douce chaleur.

Lorsque la poudre d'algaroth est restée quelque temps en contact avec l'eau, elle éprouve fréquemment un changement dans son état moléculaire, et elle prend un aspect cristallin très-prononcé.

DEUTOCHLORURE DE MERCURE. (Sublimé corrosif.)
Chloruretum hydrargyricum.

℞ Mercure (*Hydrargyrum*). 5000
Acide sulfurique du commerce (*Acidum sulfuricum*). 6000
Sel marin (*Chloruretum sodicum*). 5500
Peroxide de manganèse (*Suroxidum manganicum*). 1500

On procède absolument de la même manière que pour le mercure doux, si ce n'est qu'on ajoute du peroxide de manganèse au sel marin et qu'on recouvre le mélange lorsqu'il est introduit dans les matras avec une couche de 10 parties de sable contre une d'oxide de manganèse.

Le chauffage doit être conduit avec beaucoup de ménagement; et lorsque pour consolider le pain on élève la température vers la fin de l'opération, on ne doit jamais la soutenir longtemps de suite; il faut alternativement l'abaisser et l'augmenter, afin d'éviter que le pain ne fuse, c'est-à-dire que le sublimé ne se dissipe à l'extérieur; et quand cet accident a lieu, malgré les précautions qu'on a pu prendre, on refroidit en dégarnissant immédiatement le haut du matras du sable qui le recouvre. C'est là l'époque qui exige le plus d'habitude et qui offre le plus de danger pour l'opérateur.

Par ce procédé, on obtient toujours une certaine quantité de mercure doux; mais il est bien facile de le séparer, attendu qu'il ne se mélange point au sublimé; il forme une zone bien distincte qu'on peut enlever sans toucher au pain du deutochlorure, qui occupe toujours la partie supérieure du matras.

Le sublimé corrosif est soluble dans l'eau distillée et dans l'alcool; sa solution dans l'eau précipite en jaune rougeâtre par la potasse et la soude, en blanc par l'ammoniaque.

IODURE DE PLOMB.
Ioduretum plumbicum.

℞ Acétate neutre de plomb (*Acetas plumbicus*). 100
Iodure de potassium (*Ioduretum potassicum*). Q. S.

Dissolvez séparément les deux substances, versez à froid et

par petites portions la solution d'iodure dans celle d'acétate, jusqu'à ce qu'elle cesse d'y produire un précipité jaune ; lavez le précipité avec une petite quantité d'eau froide, et faites-le sécher.

L'iodure de plomb est jaune ; il est légèrement soluble dans l'eau bouillante.

ARSÉNIATE DE SOUDE.
Arsenias sodicus.

℞ Nitrate de soude (*Nitras sodicus*).	100
Acide arsénieux (*Acidum arseniosum*).	116

Mélangez exactement les deux substances ; chauffez au rouge dans un creuset de Hesse ; traitez le résidu par l'eau ; versez dans la liqueur du carbonate de soude en solution jusqu'à ce qu'elle ait une réaction alcaline bien prononcée ; faites évaporer, et laissez cristalliser par refroidissement.

Si les eaux mères ne sont point alcalines, vous y ajouterez une nouvelle quantité de carbonate de soude, afin de pouvoir les faire cristalliser de nouveau.

L'arséniate de soude cristallisé présente une réaction alcaline ; il contient pour cent 29,26 d'acide arsenique, qui représentent 19,1 d'arsenic métallique.

ARSÉNITE DE POTASSE.
(Liqueur arsénicale de Fowler.)
Arsenis potassicus.

℞ Acide arsénieux (*Acidum arseniosum*), 1 gros 18 grains ou.	5
Carbonate de potasse (*Carbonas potassicus*), 1 gros 18 grains ou.	5
Eau distillée (*Aqua*), une livre ou.	500
Alcool de mélisse composé (*Alcoolatum cum melissâ compositum*), demi-once ou	16

Réduisez l'acide arsénieux en poudre ; mêlez-le avec le carbo-

nate de potasse, et faites bouillir dans un vase de verre jusqu'à ce que l'acide arsénieux soit dissous complétement. Ajoutez l'alcool de mélisse à la liqueur, quand elle sera refroidie ; filtrez et remettez une quantité d'eau suffisante pour que le tout représente exactement 500 grammes ou 1 livre ; vous aurez de cette manière une liqueur qui contiendra un centième de son poids d'acide arsénieux.

TARTRATE DE POTASSE ET D'ANTIMOINE.

(Émétique. Tartre stibié.)

Tartras stibico-potassicus.

℞ Bi-tartrate de potasse. (Crème de tartre) (*Bi-tartras potassicus*)	300
Verre d'antimoine (*Oxidium stibii vitreum*)	200
Eau (*Aqua*)	2000

Réduisez le verre d'antimoine en poudre très-fine, et le bitartrate de potasse en poudre grossière; mettez-les avec la quantité d'eau prescrite dans une bassine d'argent ou de cuivre ; faites bouillir pendant une demi-heure en agitant continuellement et remplaçant par de nouvelle eau celle qui s'évapore ; laissez refroidir la liqueur sur place sans filtrer, enlevez les cristaux qui se seront formés, lavez-les à plusieurs reprises et par décantation avec les eaux mères. Filtrez ensuite ces eaux mères, faites-les évaporer à siccité, épuisez le résidu par l'eau bouillante, filtrez et laissez cristalliser par refroidissement.

Réunissez tous les cristaux obtenus, dissolvez-les de nouveau dans l'eau bouillante, clarifiez la solution au blanc d'œuf, filtrez, concentrez la liqueur à 25° et laissez cristalliser par refroidissement lent.

L'émétique cristallise en octaèdres, il contient 5,14 pour cent d'eau de cristallisation ; avec le temps les cristaux deviennent opaques.

PARIS. — IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
Rue Racine, 4, près de l'Odéon.